

СОДЕРЖАНИЕ КИСЛОРОДА В МОНОКРИСТАЛЛАХ ГЕРМАНИЯ

Евдокимова Л.С.

Научный руководитель д-р хим. наук Шиманский А.Ф.

Сибирский федеральный университет

Германий – один из наиболее ценных материалов в современной полупроводниковой технике.

Основные требования к качеству полупроводниковых материалов – ультравысокая химическая чистота и максимальная степень совершенства структуры монокристаллов. Химическая чистота образца германия определяется содержанием примесей. Кислород в германии является основной примесью, определяющей поведение термодоноров, термостабильность времени жизни носителей заряда, образование микродефектов, эффективность геттерирования. Кислород является наиболее интересной примесью в германии и как катализатор различных физических и технологических эффектов. Он обладает необычными свойствами, характеризующими его поведение в кристаллах германия:

– растворимость кислорода в германии не подчиняется ретроградному закону. Она достигает максимума ($2.2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$) в точке плавления, что присуще весьма немногим примесям;

– кислород может находиться в кристаллах германия как в электрически нейтральном состоянии (в межузельном положении), так и образовывать при отжигах в электрически активные донорные и акцепторные комплексы;

– кислород в германии оказывает как положительное, так и отрицательное воздействие на качество монокристаллов кремния. Его положительная роль состоит в повышении прочностных характеристик монокристаллов и возможности инициирования геттерирующих эффектов. В то же время кислород ухудшает стабильность электрофизических свойств германия, способствуя дефектообразованию при распаде пересыщенного твердого раствора кислорода с возникновением донорных и акцепторных центров и соответствующих им уровней в запрещенной зоне германия.

Таким образом, если исходить из требований суперчистоты полупроводникового материала - избыток кислорода сверх фонового содержания нежелателен. В то же время, как выясняется при более глубоком понимании технологии производства полупроводниковых приборов и особенно интегральных схем, кислород играет важную роль в их функционировании, образуя в объеме полупроводника области-геттеры, способствующие очищению рабочих зон от дефектов и тем самым обеспечивающие устойчивую работу приборов. Отсутствие знания зависимостей между технологическими режимами создания приборов и требуемой концентрацией кислорода в германии закономерно снижало выход годных приборов до незначительных величин. Лишь после введения в приборную технологию процессов внутреннего геттерирования были определены оптимальные концентрации кислорода и режимы технологических отжигов, гарантирующие существенный рост выхода годных приборов.

Для поддержания требуемой термостабильности удельного сопротивления и времени жизни неосновных носителей заряда кислород из германия нужно максимально удалять.

Концентрация кислорода в кристаллах германия изменяется в зависимости от условий роста: скорости вытягивания, скорости вращения кристалла и тигля, состава расплава, атмосферы выращивания и давления инертного газа.

Кристаллы германия, выращенные по методу Чохральского, обычно содержат фоновую примесь кислорода на уровне предела растворимости при температуре рас-

плава. С понижением температуры растворимость кислорода в германии уменьшается по экспоненциальному закону. Поэтому при всех температурах (вплоть до $T = 1210$ К) кислород в кристалле будет находиться в пересыщенном состоянии. Во время термообработки (при температуре выше 570 К, когда подвижность атомов кислорода становится заметной) кислород будет образовывать различные комплексы (GeO_x – преципитаты), поскольку это приводит к понижению свободной энергии кристалла. Морфология, размер и плотность этих преципитатов зависят от температуры и продолжительности отжига, исходной концентрации кислорода, присутствия различных легирующих и фоновых примесей (и прежде всего углерода), а также от термической истории кристалла. Образование кислородных преципитатов, как правило, сопровождается генерацией из них межузельных атомов германия, которые в зависимости от температуры отжига и некоторых других условий образуют дислокационные диполи, петли или дефекты упаковки.

На рисунке 1 показан спектр поглощения до и после продолжительной термической обработки при 830 К.

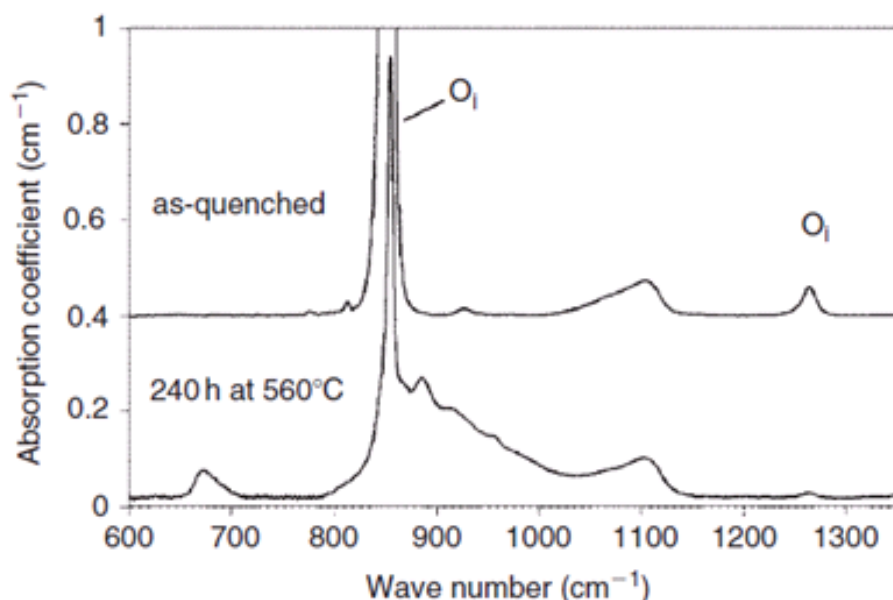


Рисунок 1 – Спектр поглощения легированного кислородом германия после охлаждения (сверху) и после дальнейшей обработки (снизу)

Перед отжигом образцов наблюдается пик, соответствующий содержанию исходного кислорода и незначительный пик вследствие кислородных димеров. Слабый, но устойчивый пик во время отжига также возникает в области 1100 см^{-1} ; он соответствует включениям GeO_2 , появляющимся во время выращивания. После 240 ч отжига первоначальная концентрация O_i снижается на 20% и возникает новые пики в широком диапазоне 800 и 1100 см^{-1} . Еще один пик появляется при 675 см^{-1} . Общее поглощение выросло с уменьшением концентрации межузельного кислорода, в соответствии с образованием преципитатов оксида германия.

Конечный спектр отожженных образцов показан на рисунке 2 б.

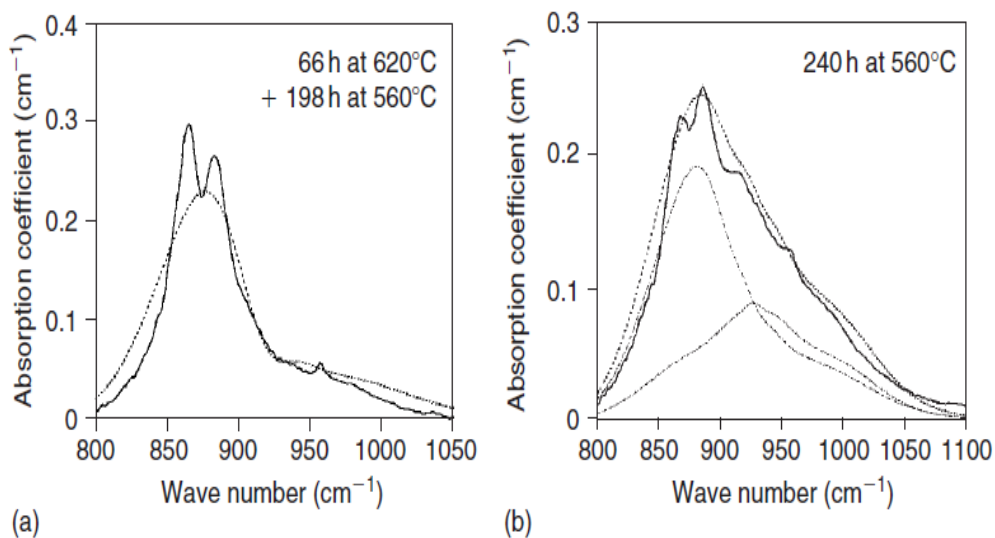


Рисунок 2 – Спектры кислородных преципитатов в образцах германия

На рисунке 2 а показаны спектры образцов, обработанных при температуре 890 К перед отжигом при 830 К. Главный пик более узкий имеет двойной максимум. Преципитаты состоят из Ge и GeO₂, а измеренная концентрация кислорода $\Delta[O_i]$ исходного кислорода уменьшается во время отжига. В германии образуются преципитаты разной формы в зависимости от температурной обработки. Отожженные при 890 К и 830 К образцы содержали сферические преципитаты, а образцы, обработанные при 830 К – как сферические, так и плоские.